

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-33711

(43) 公開日 平成7年(1995)2月3日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 69/76		A 9279-4H		
		Z 9279-4H		
67/26				
69/75		Z 9279-4H		
69/767		9279-4H		

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-198806

(22) 出願日 平成5年(1993)7月19日

(71) 出願人 591021305

太陽インキ製造株式会社

東京都練馬区羽沢二丁目7番1号

(72) 発明者 西久保 忠臣

神奈川県藤沢市本藤沢3-6-8

(72) 発明者 伊藤 秀之

埼玉県比企郡嵐山町大蔵字大谷388番地

太陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

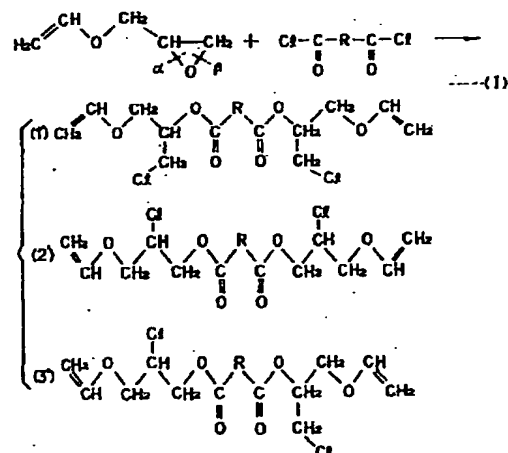
(74) 代理人 弁理士 ▲吉▼田 繁喜

(54) 【発明の名称】 光反応性多官能ビニルエーテル及びその製造方法並びに該ビニルエーテルを含有する光硬化性組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 ビニルエーテル基を有する新規な光反応性多官能ビニルエーテル、その製造方法、及びそれを含有し広範な用途に適用可能な光硬化性組成物を提供する。

【構成】 例えば反応式 I のように、グリシジルビニルエーテルと多価カルボン酸クロリドを有機溶媒中、相間移動触媒の存在下に反応させると、ビニルエーテル基とクロロメチル基を有する光反応性多官能ビニルエーテルが高収率で生成する。好適には反応は70～120℃、8～24時間の条件で行われる。得られた光反応性多官能ビニルエーテルに活性エネルギー線カチオン重合開始剤を混合した光硬化性組成物は活性エネルギー線の照射により速やかに反応して硬化物を生成する。



(Rは例えばベンゼン環を表わす)

(2)

2

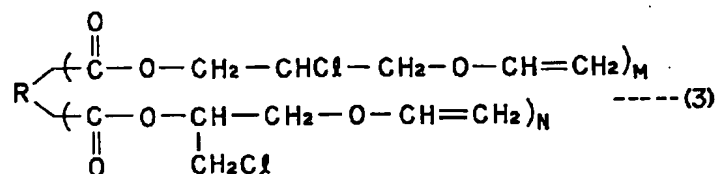
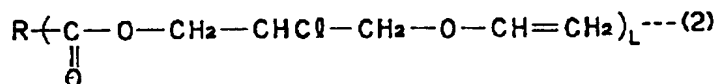
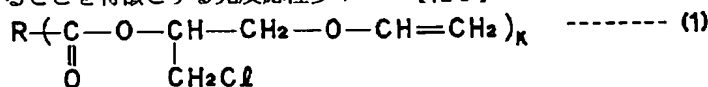
【特許請求の範囲】

【請求項1】 グリシジルビニルエーテルと多価カルボン酸クロリドとの反応物であって、分子内に多官能性のビニルエーテル基を有することを特徴とする光反応性多\*

\* 官能ビニルエーテル。

【請求項2】 下記化1の一般式(1)、(2)、又は(3)

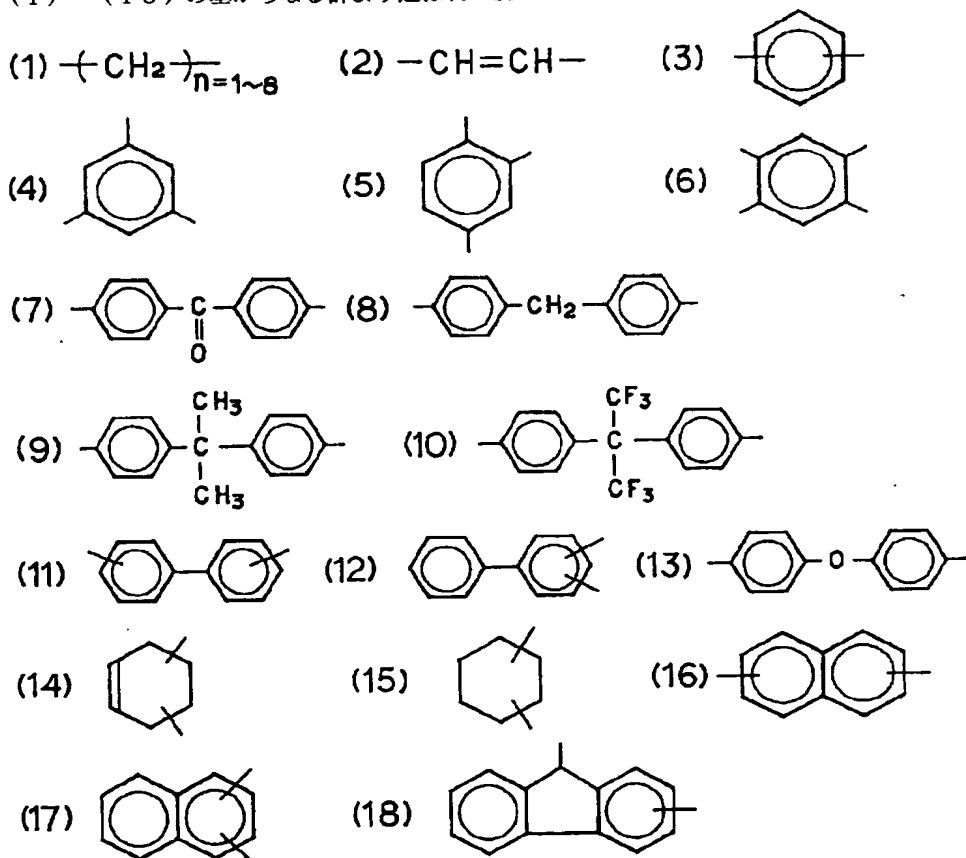
【化1】



(式中、K及びLはそれぞれ2～4の整数、M及びNはそれぞれ1～3の整数(但し、M+N=2～4)、Rは下記化2の(1)～(18)の基からなる群より選ばれ※20

※た基である。)

【化2】

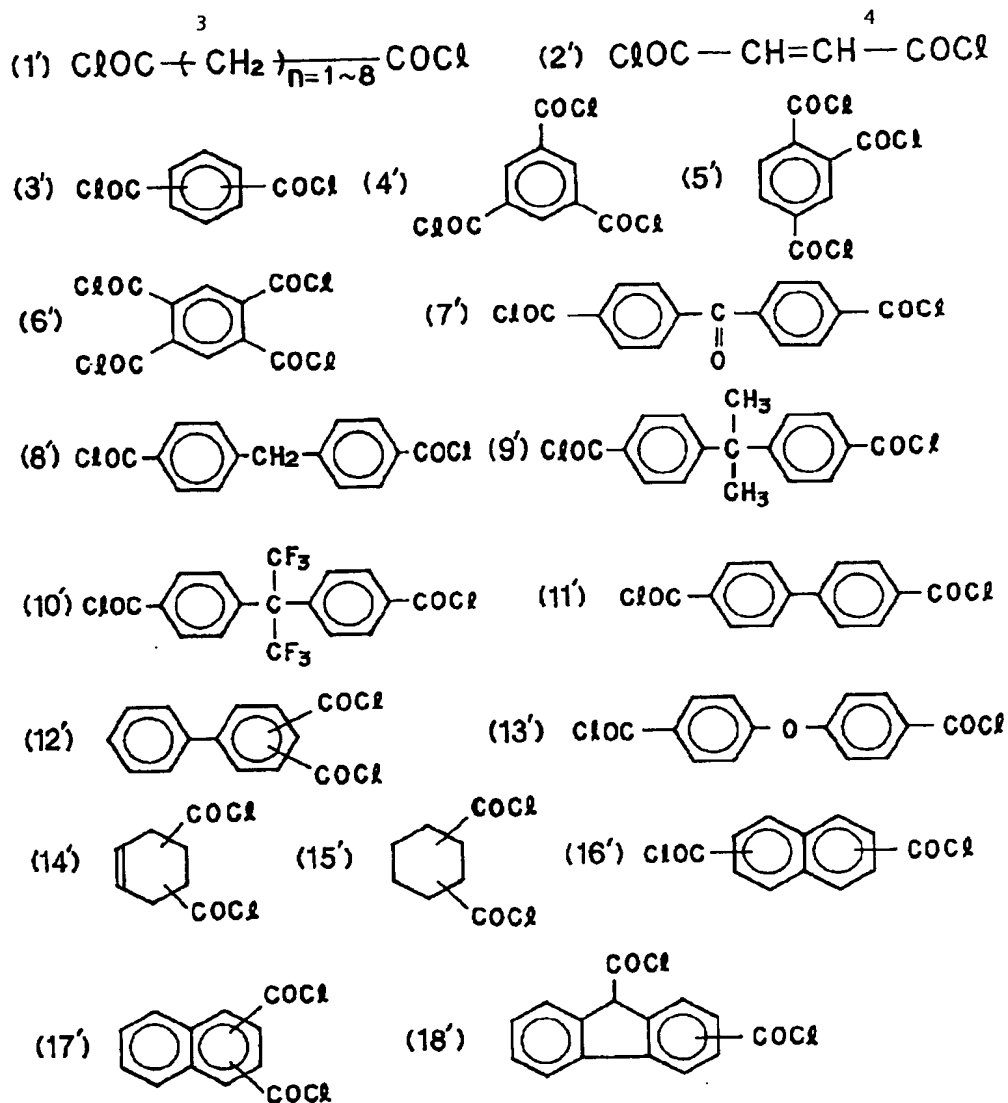


で表わされる請求項1に記載の光反応性多官能ビニルエーテル。

【請求項3】 グリシジルビニルエーテルと多価カルボン酸クロリドを、有機溶媒中あるいは無溶媒下で、有効

な触媒の存在下に反応させることを特徴とする光反応性多官能ビニルエーテルの製造方法。

【請求項4】 多価カルボン酸クロリドが下記化3【化3】

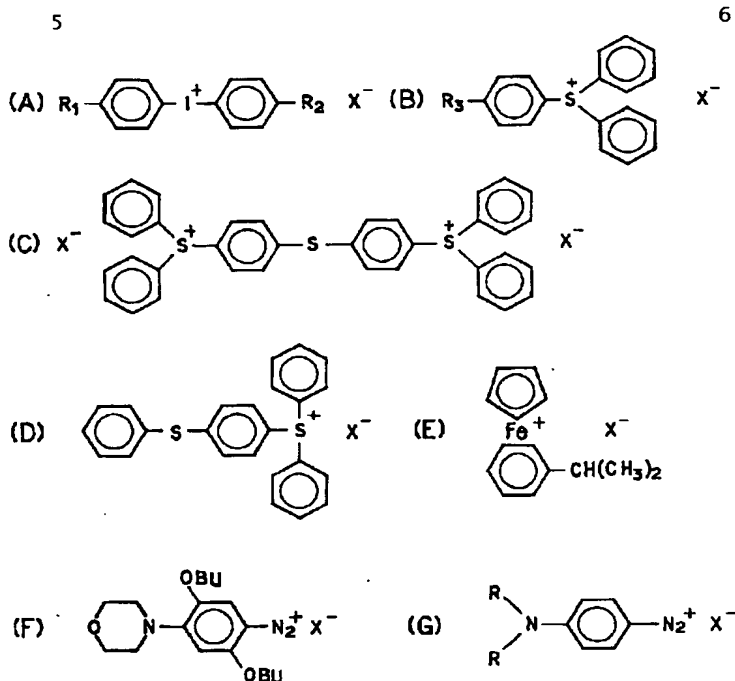


の(1')～(18')の化合物からなる群より選ばれた多価カルボン酸クロリドである請求項3に記載の製造方法。

【請求項5】 反応を50～150℃、3～48時間、より好ましくは70～120℃、8～24時間の条件で行う請求項3又は4に記載の方法。

【請求項6】 請求項1又は2に記載の光反応性多官能ビニルエーテルと活性エネルギー線によりカチオン重合を開始させるカチオン重合開始剤とを含有することを特徴とする光硬化性組成物。

【請求項7】 カチオン重合開始剤が下記化4【化4】



(式中、 $R_1$  及び  $R_2$  は水素又はメチル基、 $R_3$  は水素、メチル基又はメトキシ基、 $X^-$  は  $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $SbCl_6^-$  又は  $ClO_4^-$  である。) の (A) ~ (G) の塩からなる群より選ばれたカチオン重合開始剤である請求項6に記載の光硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規な光反応性多官能ビニルエーテル及びその製造方法並びに該光反応性多官能ビニルエーテルを含有する光硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ビニルエーテル化合物はカチオン重合開始剤により重合して対応するポリビニルエーテルを生成するので、塗料、接着剤、シーリング剤、レジスト剤などとして広範な用途を有する。従来、側鎖又は末端にビニルエーテル基を有するポリビニルエーテルとしては、例えば、特開平4-170486号公報にアクリル系重合体やフルオロオレフィン系重合体にエポキシ基及び／又はビニルエーテル基を導入して得られるビニル系重合体が記載され、さらに、これにカチオン重合を開始させる触媒を併用することによって加熱又は活性エネルギー線の照射によって硬化する硬化性樹脂組成物が開示されている。また、上記特開平4-170486号公報には、ビニルエーテル基を導入する反応として、カルボキシル基を含有する重合体に、グリシジルビニルエーテル

などのエポキシ基とビニルエーテル基の両方を有する化合物を反応させる方法も教示されている。同様に、グリシジルビニルエーテルと無水フタル酸を反応させて側鎖にビニルエーテル基を有するポリマーを合成できることが、高分子論文集、Vol. 48, No. 8 (1991年8月) 第478頁に記載されている。しかしながら、これらの合成反応はカルボキシル基とエポキシ基との反応であるため、収率が低いという問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の主たる目的は、ビニルエーテル基を有する光反応性多官能ビニルエーテルを収率よく製造し、もって生産性よくかつ比較的到低コストで光反応性多官能ビニルエーテルを提供することにある。本発明の他の目的は、光反応性多官能ビニルエーテルを含有し、広範な用途に適用可能な光硬化性組成物を提供することにある。

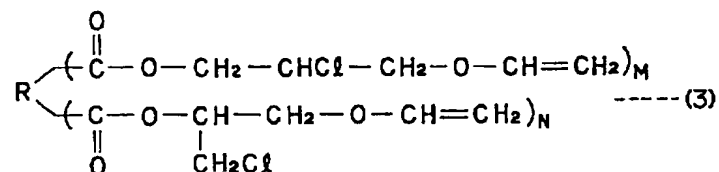
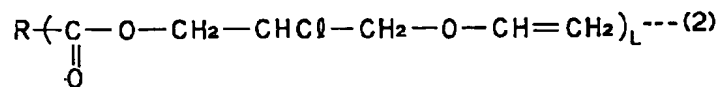
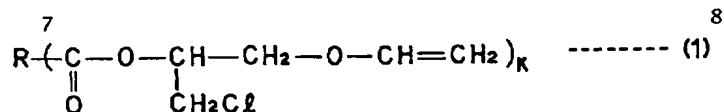
【0004】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するために、本発明によれば、グリシジルビニルエーテルと多価カルボン酸クロリドとの反応物であって、多官能性のビニルエーテル基を有することを特徴とする光反応性多官能ビニルエーテルが提供される。好適な態様においては、光反応性多官能ビニルエーテルは、下記化5で表わされる一般式(1)、(2)又は(3)を有する。

【化5】

30

40

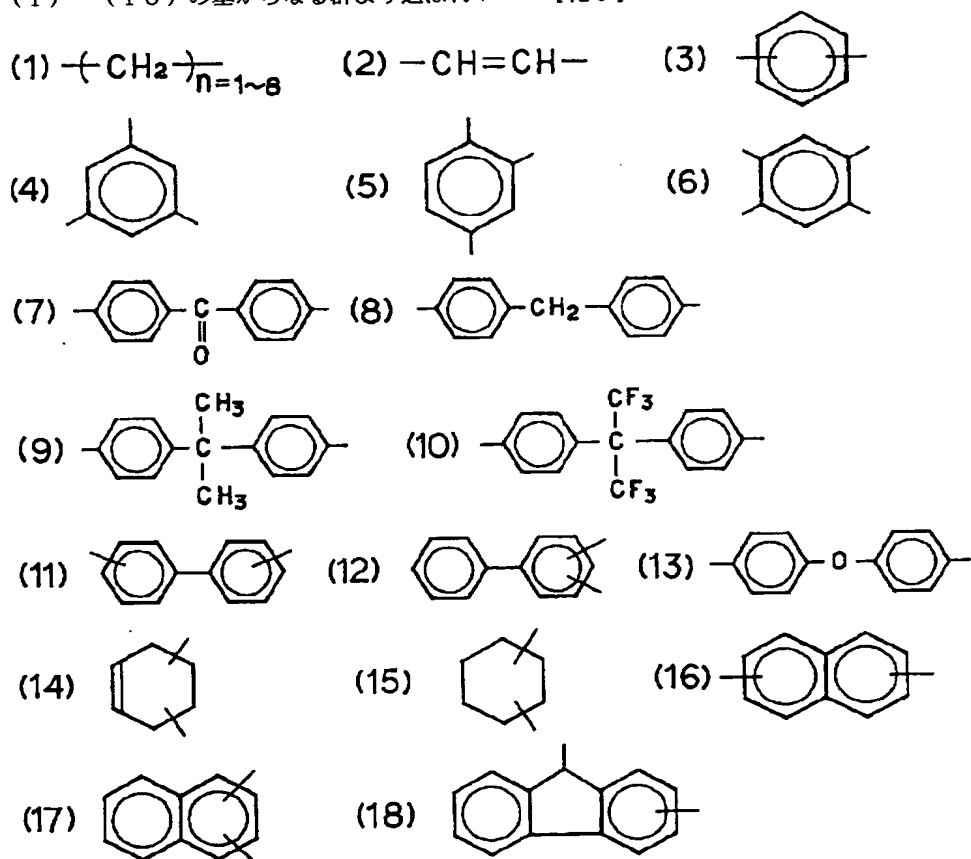


(式中、K及びLはそれぞれ2～4の整数、M及びNはそれぞれ1～3の整数(但し、M+N=2～4)、Rは下記化6の(1)～(18)の基からなる群より選ばれ\*

\*た基である。)

【0005】

【化6】

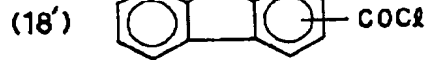
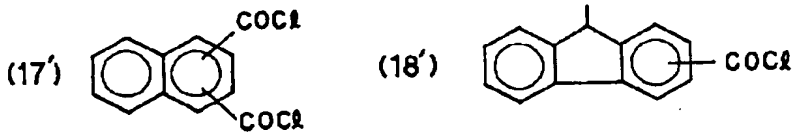
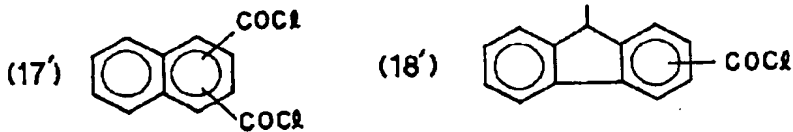
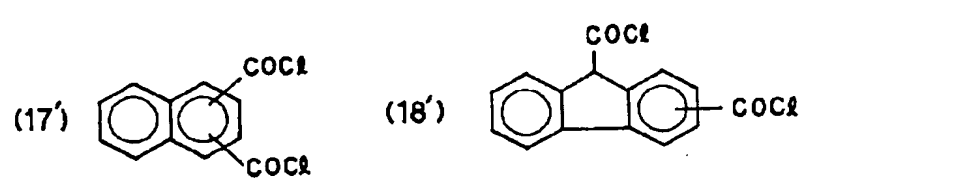
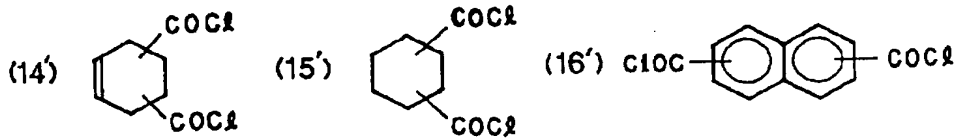
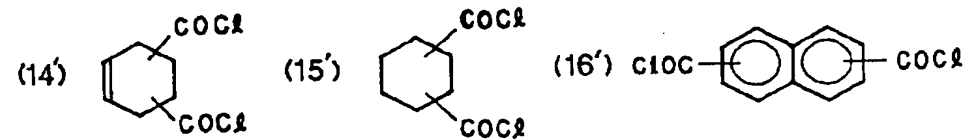
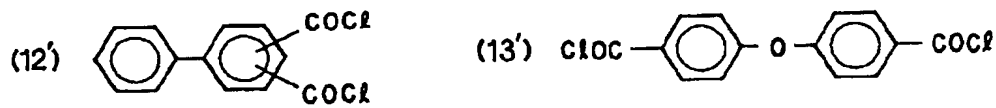
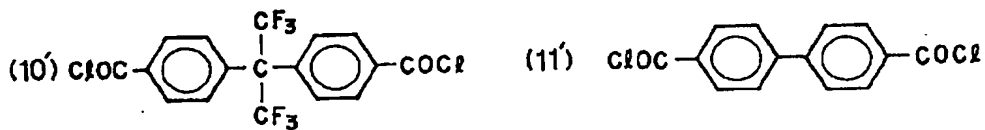
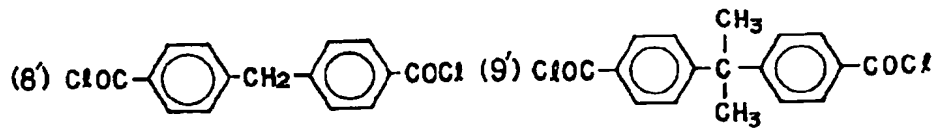
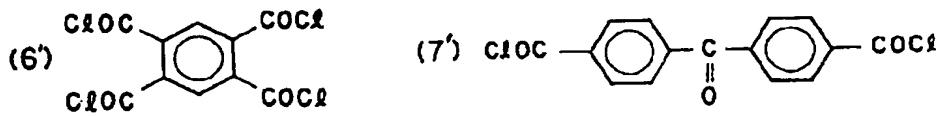
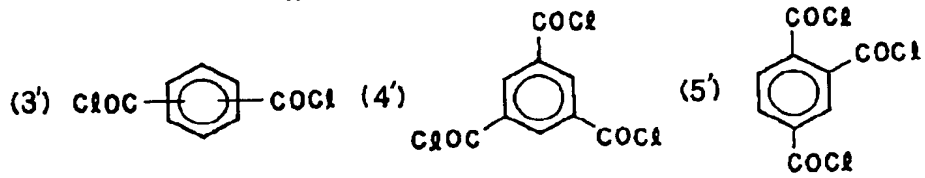
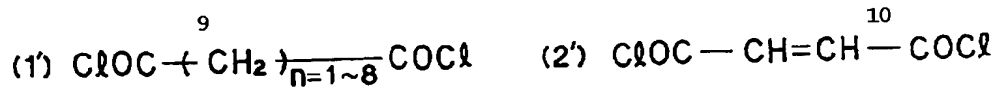


【0006】また本発明によれば、上記光反応性多官能ビニルエーテルの製造方法も提供され、その方法は、グリシジルビニルエーテルと多価カルボン酸クロリドを、有機溶媒中あるいは無溶媒下で、触媒の存在下に反応させることを特徴とするものである。好適な態様においては、反応は50～150℃、3～48時間、好ましくは

70～120℃、8～24時間の条件で行われ、上記多価カルボン酸クロリドとして、下記化7の(1')～(18')の化合物からなる群より選ばれた多価カルボン酸クロリドが用いられる。

【化7】

(6)



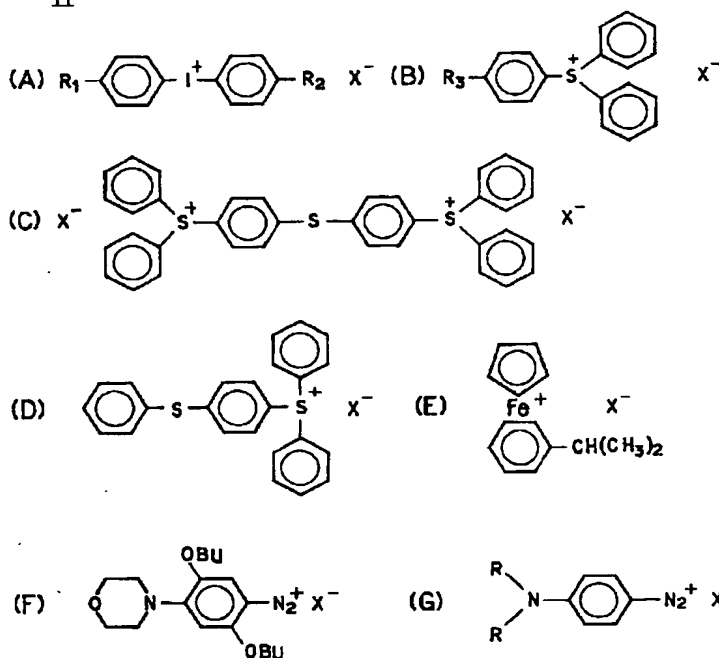
【0007】さらに本発明によれば、前記光反応性多官能ビニルエーテルと活性エネルギー線によりカチオン重合を開始させるカチオン重合開始剤とを含有することを特徴とする光硬化性組成物も提供される。好適には、カ

チオン重合開始剤として、下記化8の(A)～(G)の塩からなる群より選ばれたカチオン重合開始剤が用いられる。

【化8】

11

12



(式中、 $R_1$  及び  $R_2$  は水素又は  $t$ -ブチル基、 $R_3$  は水素、メチル基又はメトキシ基、 $X^-$  は  $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $SbCl_6^-$  又は  $ClO_4^-$  である。)

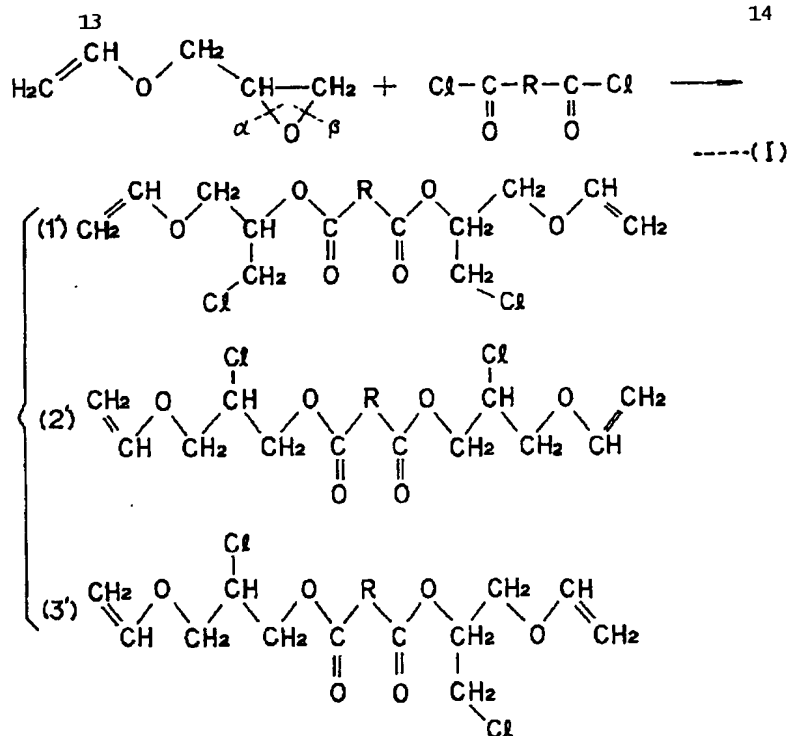
【0008】

【発明の作用及び態様】本発明者らは、グリシジルビニルエーテルと多価カルボン酸クロリドを、有機溶媒中、触媒の存在下に反応させることによって、多官能ビニルエーテル基を有する光反応性多官能ビニルエーテルを収率よく製造でき、また、該多官能ビニルエーテルを活性エネルギー線によりカチオン重合を開始させるカチオン重合開始剤と共存させることにより良好な光硬化性を示

すことを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0009】グリシジルビニルエーテルと多価カルボン酸クロリド、例えばジカルボン酸クロリドを有機溶媒中、触媒の存在下に反応させると、下記化9で示される反応式(1)のように反応し、主としてグリシジルビニルエーテルのエポキシ基の $\beta$ 開裂が生じて、クロロメチル基( $-CH_2Cl$ )が側基として主鎖に結合している主生成物(一般式(1'))で示される多官能ビニルエーテル)を生成する。

【化9】



この際、僅かながらエポキシ基の $\alpha$ 開裂も生じて、クロロメチル基が主鎖に取り込まれた一般式(2')で示される多官能ビニルエーテル、及び/又は主鎖に取り込まれたクロロメチル基と主鎖に側基として結合しているクロロメチル基を共に有する一般式(3')で示される多官能ビニルエーテルも副生成物として同時に生成するが、その割合は約10%以下である。得られる生成物は、エポキシ基の $\alpha$ 開裂により生じた副生成物を分離することなく、主生成物に少量の副生成物が混合している形で用いることができる。すなわち、主生成物及び副生成物も共に末端にビニルエーテル基を有する光反応性の多官能ビニルエーテルであるため、これにカチオン重合開始剤を混合して光硬化性組成物を調製でき、各種用途に用いることができる。

【0010】グリシジルビニルエーテルと反応させる多価カルボン酸クロリドとしては、 $-\text{COC}1$ 基を2個以上有するカルボン酸クロリドであれば全て使用可能であるが、それらの中でも前記(1')～(18')の脂肪族炭化水素系(炭素数1～8)、ベンゼン系、ベンゾフェノン系、ビスフェノール系、ビフェニル系、テトラヒドロフタル酸系、シクロヘキサン系、マレイン酸系、ナフタレン系、フルオレン系等の多価カルボン酸クロリドが好ましい。グリシジルビニルエーテルと多価カルボン酸クロリドは、有機溶媒中、相間移動触媒の存在下に反応させる。反応条件としては、反応温度は、後述する実施例から明かなように、約80%以上の反応収率を得るためには50～150℃の範囲が適当であり、より好ましくは70～120℃である。また、反応時間は3～

48時間、好ましくは8～24時間が適当である。反応時間が3時間未満では目的物の生成が不充分で反応収率が満足し得るものではなく、一方、高い反応温度では24時間を超えると反応収率がほぼ飽和に達しており、生産性、経済性の点で好ましくない。

【0011】反応は無溶媒下でもよく進行するが、生成物の洗浄や反応系のコントロールの観点からは、反応溶媒の使用が適当である。有機溶媒としては、アルコール、アセトン等の親水性の溶媒以外の疎水性の有機溶媒であれば全て使用できるが、それらの中でもトルエン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセテート、N-メチルピロリドン、ジエチレングリコールジメチルエーテル(商品名：ジグライム)、アニソール、ジクロロベンゼン、スルホラン等が好ましく、特に最も好ましいのはトルエンである。反応系に水が混入すると収率が低下するので好ましくない。さらに本反応の反応溶媒としては、

(メタ)アクリル酸エステルや多官能性(メタ)アクリル酸エステル等の光ラジカル重合性化合物を使用することも可能であり、この反応生成物はそのまま多機能型の光硬化性オリゴマーとしての活用も可能となる。

【0012】触媒としては、テトラ-n-ブチルアンモニウムクロリド、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロミド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヨウリド、テトラ-n-ブチルアンモニウムフルオリド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ブチルアンモニウムアジド、テトラ-n-ブチルアンモニウムホスフェート、ジメチルベンジルフェニルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラ



エチルアンモニウムクロリド、トリメチルベンジルアンモニウムクロリド、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリー-n-ブチルアンモニウムブロミド、セチルジメチルエチルアンモニウムブロミド、ジラウリルジメチルアンモニウムブロミド、(フェロセニルメチル)トリメチルアンモニウムブロミド、N、N-ジメチルメチレンアンモニウムヨージド、フェニルトリエチルアンモニウムヨージド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ジメチルアミノピリジン、4-ブロモピリジンヒドロクロリド、N-n-ブチルピリジニウムクロリド、トリブチルアミン、テトラ-n-ブチルホスホニウムブロミド、アリルトリフェニルホスホニウムブロミド、ジフェニルヨードニウムパークロレート、(2-カルボキシエチル)ジメチルスルホニウムブロミド等、従来公知の種々の第四オニウム塩や第三アミン、第三ホスフィン、クラウンエーテル錯体などの触媒が挙げられる。

【0013】本発明によればさらに、前記のようにして得られた光反応性の多官能ビニルエーテルに活性エネルギー線によりカチオン重合を開始させるカチオン重合開始剤を混合することにより、光硬化性組成物が得られる。活性エネルギー線カチオン重合開始剤としては、ジアリールヨードニウム塩類、トリアリールスルホニウム塩類、チオビストリアリールスルホニウム塩類、セレノニウム塩類、ホスホニウム塩類など従来公知の種々のカチオン重合開始剤を用いることができるが、特に前記した(A)~(E)の塩類が好ましい。これらのカチオン重合開始剤は、単独で用いてもよく、あるいは2種以上を併用してもよい。光硬化性組成物におけるカチオン重合開始剤の配合割合は、多官能ビニルエーテルのビニル基に対して0.05モル%以上、好ましくは0.1モル%以上が適当であり、最も好ましくは0.5~10モル%である。後述する実施例から明らかなように、カチオン重合開始剤の配合割合が0.05モル%未満であると十分な光硬化性が得られ難いので好ましくない。

【0014】本発明に係る光硬化性組成物には、さらに、その光硬化性を損なわない範囲で、一分子中に少なくとも1個のエポキシ基及び/又はビニルエーテル基を有する重合体、例えばエポキシ樹脂類、又はエポキシ基もしくはビニルエーテル基を導入したポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂あるいはシリコーン樹脂などを、硬化物の特性を改善するために混合することができる。エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、N-グリシジル型エポキシ樹脂または脂環式エポキシ樹脂などがあり、あるいはさらにこれに反応促進のためのアミン化合物類、イミダゾール化合物類、カルボン酸類、フェノール類、第四級アンモニウ

ム塩類またはメチロール基含有化合物類などの公知のエポキシ硬化促進剤を少量併用することができ、これら熱硬化性成分の添加により、塗膜を加熱することにより熱硬化させることが可能になると共に、硬度、耐薬品性、耐熱性等の諸特性を改善することもできる。

【0015】また、本発明の光硬化性組成物には、一分子中に少なくとも1個のエポキシ基及び/又はビニルエーテル基を有する化合物、例えば3,4-エポキシシクロヘキシルビニルエーテル、エチレングリコールモノグリシジルモノビニルエーテル、トリエチレングリコールモノグリシジルモノビニルエーテル、ジブロビレングリコールモノグリシジルモノビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ジブロビレングリコールジビニルエーテル、1,4-ビスジビニルオキシメチルシクロヘキサン、イソホロンジイソシアネートと4-ヒドロキシブチルビニルエーテルのモル比1:2付加物または水添キシリレンジイソシアネートと4-ヒドロキシブチルビニルエーテルのモル比1:2付加物などを混合することもできる。

【0016】本発明の光硬化性組成物には、さらに必要に応じて硫酸バリウム、酸化珪素、タルク、クレイ、炭酸カルシウムなどの公知慣用の充填剤、フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、酸化チタン、カーボンブラックなどの公知慣用の着色用顔料、消泡剤、密着性付与剤またはレベリング剤などの各種添加剤類を加えてもよい。

【0017】本発明の光硬化性組成物を光硬化させるための照射光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ又はメタルハライドランプなどが適当である。また、レーザー光線なども露光用活性光線として利用できる。その他、電子線、α線、β線、γ線、X線、中性子線なども利用可能である。

【0018】

【実施例】以下、実施例を示して本発明についてさらに具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものでないことはもとよりである。

【0019】実施例1

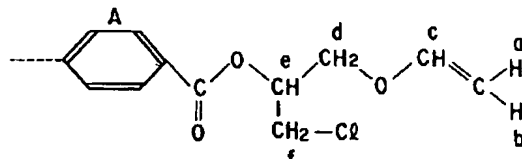
グリシジルビニルエーテル(セイケミカル(株)製、商品名GVE)を10ミリモル、テレフタル酸ジクロリド(TPC)を5ミリモル、及びテトラ-n-ブチルアンモニウムブロミド(TBAB)をGVEに対して5モル%の割合でトルエン5ミリリットル中に溶解し、オイルバス中で90℃で24時間攪拌下に反応させた。24時間後、氷冷して反応を停止させた。反応物を水洗してTBABを除き、次いで有機相中の水分をMgSO<sub>4</sub>で除いた。その後、減圧乾燥してトルエンを除き、テレフタル酸ジクロリドから誘導したクロロメチル基を有する液

17

状の多官能ビニルエーテル（以下、TCVEと略記する）を収率90%で得た。

【0020】得られた生成物（TCVE）の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル（200MHz、CDCl<sub>3</sub>、内部標準TMS（テトラメチルシラン））のデータをまとめると以下のとおりである。なお、各符号A、a~fは下記化10に示すTCVEの炭素に結合している各水素に対応している。

【化10】



$\delta$  (ppm) = 3.8~3.9 (dd, 3.8H, f: -CH<sub>2</sub> Cl,  $J_{fe}$  = 5.2 Hz)  
 4.0~4.1 (dd, 3.8H, d: -CH<sub>2</sub> -O-,  $J_{de}$  = 5.2 Hz)  
 4.0~4.2 (dd, 2.0H, b: -CH<sub>2</sub> =CH,  $J_{bc}$  = 7.0 Hz,  $J_{ba}$  = 2.6 Hz)  
 4.2~4.3 (dd, 2.0H, a: -CH<sub>2</sub> =CH,  $J_{ac}$  = 14.2 Hz,  $J_{ab}$  = 2.6 Hz)  
 5.4~5.5 (m, 2.0H, e: -O-CH-)  
 6.3~6.6 (q, 2.0H, c: -CH<sub>2</sub> =C)  
 8.1~8.2 (s, 4.0H, A: -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-)

なお、上記においてddはダブルット、mはマルチレット、qはカルテット、sはシングレット、H（例：3.7H）は積分比、Jはカップリング定数、例えば $J_{bc}$ はcの水素の影響でbの水素のピークが割れる割れ幅を意味している。グリシジルビニルエーテルのエポキシ基が全てβ開裂を生じてTCVEが生じたと仮定して計算した-CH<sub>2</sub>Cl基の水素によるピークの積分比に比べて、実際の積分比は若干小さくなっていた。これは、エポキシ基のα開裂が生じた結果であると考えられる。この積分比の差異に基づき、主生成物と副生成物の割合を計算すると、前記一般式（1）で表わされるような主生成物のTCVEは93%、前記一般式（2）又は（3）で表わされるような副生成物のTCVEは7%であった。また、得られた生成物のIRスペクトルによれば、TCVEのカルボニル基（-C=O）の伸縮運動によるピークが波数1724 cm<sup>-1</sup>のところに、ビニル基（-CH=CH<sub>2</sub>）によるそれが波数1619及び1200 cm<sup>-1</sup>のところに現われていた。

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1724 (ν<sub>C=O</sub>), 1619 (ν<sub>C=C</sub> ビニル), 1200 (ν<sub>C=C</sub> ビニル)

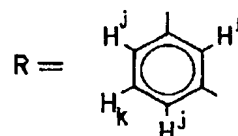
以上の結果より、前記反応式（1）において一般式（1'）のRがベンゼン環であるTCVE（一般式（2'）及び（3'）のRがベンゼン環の副生成物が約7%混在）が得られたことが確認された。

【0021】実施例2

18

実施例1において、テレフタル酸ジクロリド（TPC）に代えてイソフタル酸ジクロリド（IPC）を用いる以外は実施例1と同様にして、イソフタル酸ジクロリドから誘導したクロロメチル基を有する液状の多官能ビニルエーテル（以下、ICVEと略記する）を収率82%で得た。得られたICVEの<sup>1</sup>H-NMRスペクトル及びIRスペクトルのデータは下記のとおりである。なお、ICVEのベンゼン環に結合している水素の符号を下記化11に示す。

10 【化11】

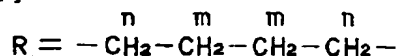


$\delta$  (ppm) = 3.8~3.9 (dd, 3.8H, f: -CH<sub>2</sub> Cl,  $J_{fe}$  = 5.2 Hz)  
 4.0~4.1 (dd, 3.8H, d: -CH<sub>2</sub> -O-,  $J_{de}$  = 5.2 Hz)  
 4.0~4.2 (dd, 2.0H, b: -CH<sub>2</sub> =CH,  $J_{bc}$  = 6.8 Hz,  $J_{ba}$  = 2.4 Hz)  
 4.2~4.4 (dd, 2.0H, a: -CH<sub>2</sub> =CH,  $J_{ac}$  = 14.2 Hz,  $J_{ab}$  = 2.6 Hz)  
 5.3~5.6 (m, 2.0H, e: -O-CH-)  
 6.4~6.6 (q, 2.0H, c: -CH<sub>2</sub> =C)  
 7.5~7.7 (t, 1.0H, k)  
 8.2~8.3 (d, 2.0H, j)  
 9.7~9.8 (s, 1.0H, l)  
 IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1724 (ν<sub>C=O</sub>), 1619 (ν<sub>C=C</sub>), 1200 (ν<sub>C=C</sub>)

30 【0022】実施例3

実施例1において、テレフタル酸ジクロリドに代えてC10C(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COC1を用いる以外は実施例1と同様にして、クロロメチル基を有する液状の多官能ビニルエーテル（以下、APVEと略記する）を収率78%で得た。得られたAPVEの<sup>1</sup>H-NMRスペクトル及びIRスペクトルのデータは下記のとおりである。なお、APVEのアルキレン基に結合している水素の符号を下記化12に示す。

【化12】



$\delta$  (ppm) = 1.6~1.8 (m, 4.4H, m: -CH<sub>2</sub> -)  
 2.2~2.4 (t, 4.2H, n: -CH<sub>2</sub> -)  
 3.6~3.8 (dd, 3.8H, f: -CH<sub>2</sub> Cl,  $J_{fe}$  = 4.8 Hz)  
 3.8~3.9 (d, 3.8H, d: -CH<sub>2</sub> -O-,  $J_{de}$  = 4.8 Hz)  
 4.0~4.1 (dd, 2.0H, b: -CH<sub>2</sub> =CH,  $J_{bc}$  = 6.4 Hz,  $J_{ba}$  = 2.4 Hz)

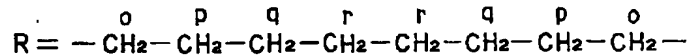
50

19

4. 1~4. 3 (dd, 2. 0H, a: -CH<sub>2</sub> = CH  
<sub>a</sub>, <sub>c</sub>, J<sub>ac</sub> = 14. 2Hz, J<sub>ab</sub> = 2. 4Hz)  
 5. 1~5. 3 (m, 2. 0H, e: -O-CH-)  
 6. 4~6. 5 (q, 2. 0H, c: -CH<sub>2</sub> = C)  
 IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1724 (ν<sub>C=O</sub>), 161  
 9 (ν<sub>C=C</sub>), 1200 (ν<sub>C-O</sub>)

## 【0023】実施例4

実施例1において、テレフタル酸ジクロリドに代えてC\*



δ (ppm) = 1. 3 (s, 8. 6H, q, r: -CH  
<sub>2</sub> -)

1. 5~1. 7 (t, 4. 3H, p: -CH<sub>2</sub> -)

2. 2~2. 5 (t, 4. 4H, o: -CH<sub>2</sub> -)

3. 6~3. 8 (t, 3. 8H, f: -CH<sub>2</sub> Cl)

3. 8~3. 9 (d, 3. 8H, d: -CH<sub>2</sub> -O-,  
 J<sub>de</sub> = 4. 8Hz)

4. 0~4. 1 (dd, 2. 0H, b: -CH<sub>2</sub> = CH  
<sub>b</sub>, <sub>e</sub>, J<sub>be</sub> = 6. 8Hz, J<sub>ba</sub> = 2. 4Hz)

4. 1~4. 3 (dd, 2. 0H, a: -CH<sub>2</sub> = CH  
<sub>a</sub>, <sub>c</sub>, J<sub>ac</sub> = 14. 2Hz, J<sub>ab</sub> = 2. 4Hz)

5. 1~5. 3 (m, 2. 0H, e: -O-CH-)

6. 4~6. 5 (q, 2. 0H, c: -CH<sub>2</sub> = C)

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1724 (ν<sub>C=O</sub>), 161  
 9 (ν<sub>C=C</sub>), 1200 (ν<sub>C-O</sub>)

## 【0024】応用実施例1

前記実施例1で得られたTCVEに、このビニル基に対  
 して0. 05~1モル%の割合のビス[4-ジフェニル  
 スルホニオ]-フェニル]サルフィド-ビスヘキサフル  
 オロホスフェート(ドイツ、デグサAG社製、商品名8  
 5B、前記式(C)で示される化合物)を光カチオン重  
 合開始剤として加え、KBr板に塗布し、高圧水銀灯  
 (250W)によりUV光を全波長照射した。なお、照  
 度は5×10<sup>-4</sup>W/cm<sup>2</sup>(310nm)であった。得  
 られた硬化膜についてフーリエ変換赤外分光光度計FT  
 -IR(吸光度ABS、1619cm<sup>-1</sup>)を用いて反応※

20

\* 1OC(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>COClを用いる以外は実施例1と同  
 様にして、クロロメチル基を有する液状の多官能ビニル  
 エーテル(以下、SCVEと略記する)を収率84%で  
 得た。得られたSCVEの<sup>1</sup>H-NMRスペクトル及び  
 IRスペクトルのデータは下記のとおりである。なお、  
 SCVEのアルキレン基に結合している水素の符号を下  
 記化13に示す。

## 【化13】

※率を調べた。約2分の照射時間で光重合反応がほぼ飽和  
 状態に達し、また、特に、85Bが0. 5モル%以上で  
 より短い照射時間でより高い反応率が得られた。なお、  
 比較のために、上記TCVEに代えて、商品化されてい  
 る二官能ビニルエーテル(1, 4-シクロヘキサジメ  
 タノールジビニルエーテル及びトリエチレングリコール  
 ジビニルエーテル)を用いて同様に反応率を調べたが、  
 光カチオン重合開始剤85Bとうまく混合できず、反応  
 できなかった。

## 【0025】

【発明の効果】以上のように、本発明の方法によれば、  
 グリシジルビニルエーテルと多価カルボン酸クロリドと  
 の反応により高収率で光反応性多官能ビニルエーテルを  
 製造できる。また、若干の副生成物を生成するが、主生  
 成物及び副生成物も共に末端にビニルエーテル基を有す  
 る光反応性の多官能ビニルエーテルであるため、副生成  
 物の分離・精製が不要である。従って、生産性よくかつ  
 比較的低コストで光反応性多官能ビニルエーテルを製造  
 できるという利点が得られる。また、本発明の光硬化性  
 組成物は、上記光反応性に富む多官能ビニルエーテルと  
 活性エネルギー線によりカチオン重合を開始させるカチ  
 オン重合開始剤を基本成分として含むものであるため、  
 比較的に短時間の活性エネルギー線の照射により速やか  
 に反応して硬化物を生成するので、各種保護膜、塗料、  
 接着剤、シーリング剤等広範な用途に有利に用いること  
 ができる。

## 【手続補正書】

【提出日】平成5年10月5日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の詳細な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な光反応性多官能  
 ビニルエーテル及びその製造方法並びに該光反応性多官  
 能ビニルエーテルを含有する光硬化性組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ビニルエーテル化合物はカチオン重合開  
 始剤により重合して対応するポリビニルエーテルを生成  
 するので、塗料、接着剤、シーリング剤、レジスト剤な  
 どとして広範な用途を有する。従来、側鎖又は末端にビ  
 ニルエーテル基を有するポリビニルエーテルとしては、  
 例えば、特開平4-170486号公報にアクリル系重  
 合体やフルオロオレフィン系重合体にエポキシ基及び/  
 又はビニルエーテル基を導入して得られるビニル系重合  
 体が記載され、さらに、これにカチオン重合を開始させ  
 る触媒を併用することによって加熱又は活性エネルギー

線の照射によって硬化する硬化性樹脂組成物が開示されている。また、上記特開平4-170486号公報には、ビニルエーテル基を導入する反応として、カルボキシル基を含有する重合体に、グリシジルビニルエーテルなどのエポキシ基とビニルエーテル基の両方を有する化合物を反応させる方法も教示されている。同様に、グリシジルビニルエーテルと無水フタル酸を反応させて側鎖にビニルエーテル基を有するポリマーを合成できることが、高分子論文集、Vol. 48、No. 8（1991年8月）第478頁に記載されている。しかしながら、これらの合成反応はカルボキシル基とエポキシ基との反応であるため、収率が低いという問題がある。

【0003】

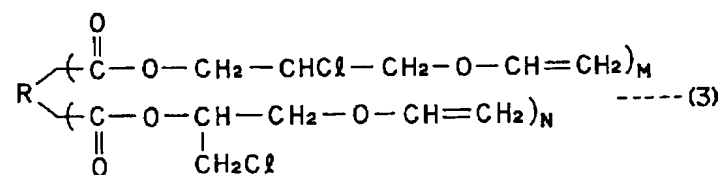
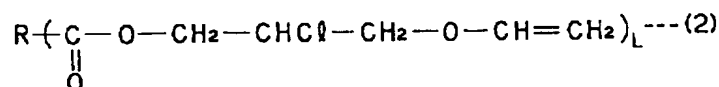
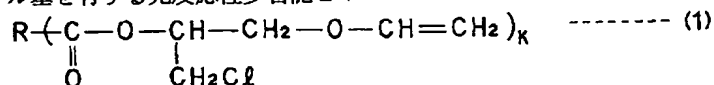
【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の主たる目的は、ビニルエーテル基を有する光反応性多官能ビ\*

\*ニルエーテルを収率よく製造し、もって生産性よくかつ比較的到低コストで光反応性多官能ビニルエーテルを提供することにある。本発明の他の目的は、光反応性多官能ビニルエーテルを含有し、広範な用途に適用可能な光硬化性組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明によれば、グリシジルビニルエーテルと多価カルボン酸クロリドとの反応物であって、多官能性のビニルエーテル基を有することを特徴とする光反応性多官能ビニルエーテルが提供される。好適な態様においては、光反応性多官能ビニルエーテルは、下記化5で表わされる一般式（1）、（2）又は（3）を有する。

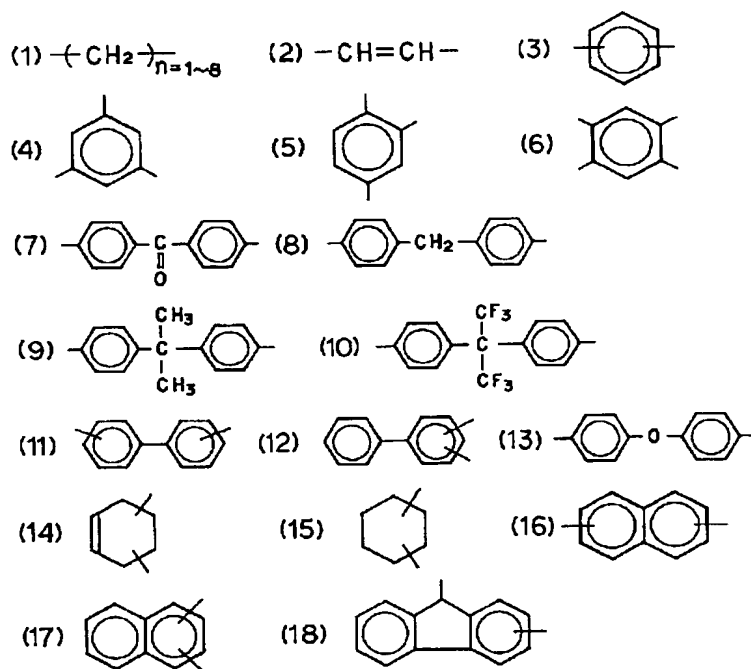
【化5】



（式中、K及びLはそれぞれ2～4の整数、M及びNはそれぞれ1～3の整数（但し、M+N=2～4）、Rは下記化6の（1）～（18）の基からなる群より選ばれた基である。）

【0005】

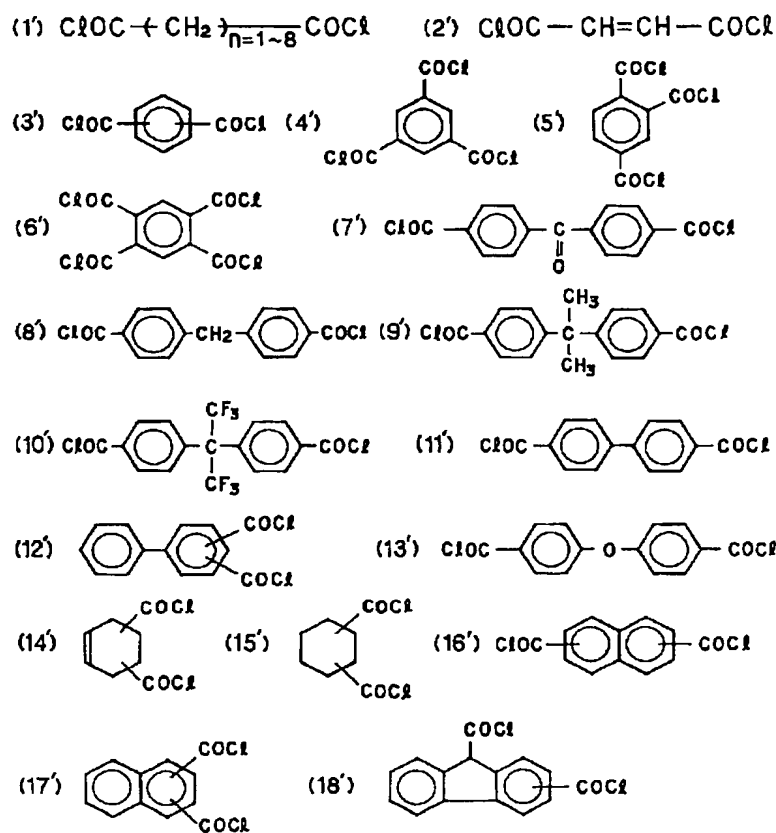
【化6】



【0006】また本発明によれば、上記光反応性多官能ビニルエーテルの製造方法も提供され、その方法は、グリシジルビニルエーテルと多価カルボン酸クロリドを、有機溶媒中あるいは無溶媒下で、触媒の存在下に反応させることを特徴とするものである。好適な態様においては、反応は50～150℃、3～48時間、好ましくは

70～120℃、8～24時間の条件で行われ、上記多価カルボン酸クロリドとして、下記化7の(1')～(18')の化合物からなる群より選ばれた多価カルボン酸クロリドが用いられる。

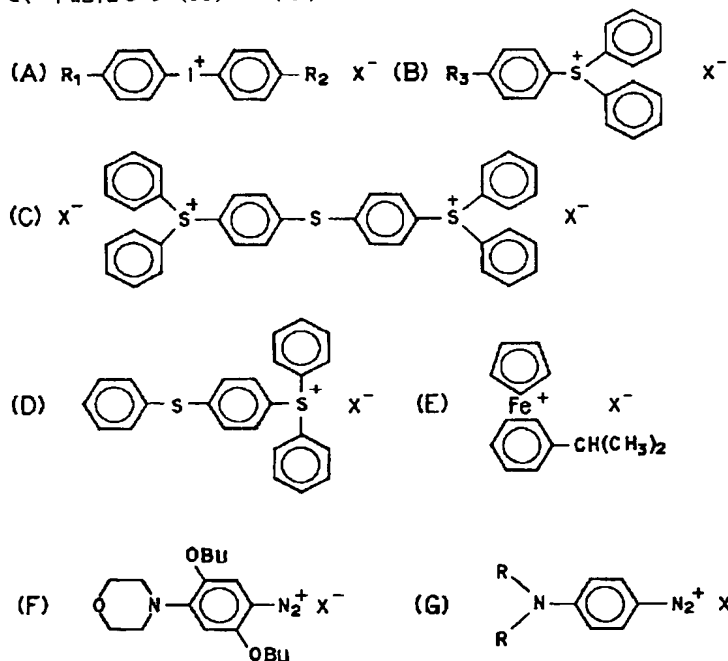
【化7】



【0007】さらに本発明によれば、前記光反応性多官能ビニルエーテルと活性エネルギー線によりカチオン重合を開始させるカチオン重合開始剤とを含有することを特徴とする光硬化性組成物も提供される。好適には、カチオン重合開始剤として、下記化8の(A)～(G)の\*

\* 塩からなる群より選ばれたカチオン重合開始剤が用いられる。

【化8】



(式中、 $R_1$  及び  $R_2$  は水素又はメチル基、 $R_3$  は水素、メチル基又はメトキシ基、 $X^-$  は  $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $CF_3$ 、 $SO_3^-$ 、 $SbCl_6^-$  又は  $ClO_4^-$  である。)

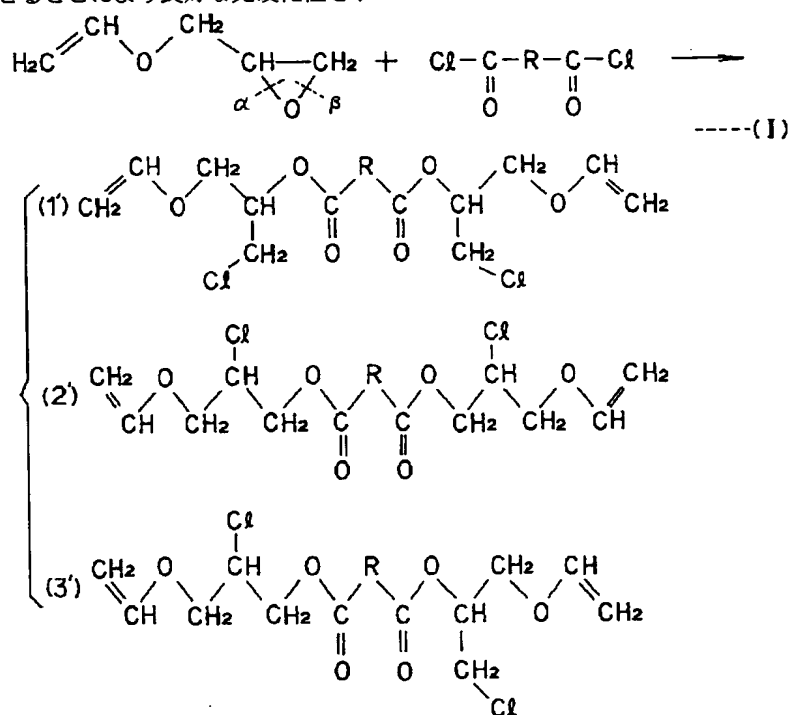
【0008】

【発明の作用及び態様】本発明者らは、グリシジルビニルエーテルと多価カルボン酸クロリドを、有機溶媒中、触媒の存在下に反応させることによって、多官能ビニルエーテル基を有する光反応性多官能ビニルエーテルを収率よく製造でき、また、該多官能ビニルエーテルを活性エネルギー線によりカチオン重合を開始させるカチオン重合開始剤と共存させることにより良好な光硬化性を示\*

\*すことを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0009】グリシジルビニルエーテルと多価カルボン酸クロリド、例えばジカルボン酸クロリドを有機溶媒中、触媒の存在下に反応させると、下記化9で示される反応式(1)のように反応し、主としてグリシジルビニルエーテルのエポキシ基の $\beta$ 開裂が生じて、クロロメチル基( $-CH_2Cl$ )が側基として主鎖に結合している主生成物(一般式(1'))で示される多官能ビニルエーテル)を生成する。

【化9】



この際、僅かながらエポキシ基の $\alpha$ 開裂も生じて、クロロメチル基が主鎖に取り込まれた一般式(2')で示される多官能ビニルエーテル、及び/又は主鎖に取り込まれたクロロメチル基と主鎖に側基として結合しているクロロメチル基を共に有する一般式(3')で示される多官能ビニルエーテルも副生成物として同時に生成するが、その割合は約10%以下である。得られる生成物は、エポキシ基の $\alpha$ 開裂により生じた副生成物を分離することなく、主生成物に少量の副生成物が混合している形で用いることができる。すなわち、主生成物及び副生成物も共に末端にビニルエーテル基を有する光反応性の多官能ビニルエーテルであるため、これにカチオン重合開始剤を混合して光硬化性組成物を調製でき、各種用途に用いることができる。

【0010】グリシジルビニルエーテルと反応させる多価カルボン酸クロリドとしては、 $-COCl$ 基を2個以

上有するカルボン酸クロリドであれば全て使用可能であるが、それらの中でも前記(1')～(18')の脂肪族炭化水素系(炭素数1～8)、ベンゼン系、ベンゾフェノン系、ビスフェノール系、ピフェニル系、テトラヒドロフタル酸系、シクロヘキサン系、マレイン酸系、ナフタレン系、フルオレン系等の多価カルボン酸クロリドが好ましい。グリシジルビニルエーテルと多価カルボン酸クロリドは、有機溶媒中、相間移動触媒の存在下に反応させる。反応条件としては、反応温度は、後述する実施例から明らかなように、約80%以上の反応収率を得るためには50～150℃の範囲が適当であり、より好ましくは70～120℃である。また、反応時間は3～48時間、好ましくは8～24時間が適当である。反応時間が3時間未満では目的物の生成が不充分で反応収率が満足し得るものではなく、一方、高い反応温度では24時間を超えると反応収率がほぼ飽和に達しており、生

産性、経済性の点で好ましくない。

【0011】反応は無溶媒下でもよく進行するが、生成物の洗浄や反応系のコントロールの観点からは、反応溶媒の使用が適当である。有機溶媒としては、アルコール、アセトン等の親水性の溶媒以外の疎水性の有機溶媒であれば全て使用できるが、それらの中でもトルエン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセテート、N-メチルピロリドン、ジエチレングリコールジメチルエーテル（商品名：ジグライム）、アニソール、ジクロロベンゼン、スルホラン等が好ましく、特に最も好ましいのはトルエンである。反応系に水が混入すると収率が低下するので好ましくない。さらに本反応の反応溶媒としては、（メタ）アクリル酸エステルや多官能性（メタ）アクリル酸エステル等の光ラジカル重合性化合物を使用することも可能であり、この反応生成物はそのまま多機能型の光硬化性オリゴマーとしての活用も可能となる。

【0012】触媒としては、テトラ- $n$ -ブチルアンモニウムクロリド、テトラ- $n$ -ブチルアンモニウムブロミド、テトラ- $n$ -ブチルアンモニウムヨージド、テトラ- $n$ -ブチルアンモニウムフルオリド、テトラ- $n$ -ブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ- $n$ -ブチルアンモニウムアジド、テトラ- $n$ -ブチルアンモニウムホスフェート、ジメチルベンジルフェニルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムクロリド、トリメチルベンジルアンモニウムクロリド、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリ- $n$ -ブチルアンモニウムブロミド、セチルジメチルエチルアンモニウムブロミド、ジラウリルジメチルアンモニウムブロミド、（フェロセニルメチル）トリメチルアンモニウムブロミド、N, N-ジメチルメチレンアンモニウムヨージド、フェニルトリエチルアンモニウムヨージド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ジメチルアミノピリジン、4-ブロモピリジンヒドロクロリド、N- $n$ -ブチルピリジニウムクロリド、トリブチルアミン、テトラ- $n$ -ブチルホスホニウムブロミド、アリルトリフェニルホスホニウムブロミド、ジフェニルヨードニウムパークロレート、（2-カルボキシエチル）ジメチルスルホニウムブロミド等、従来公知の種々の第四オニウム塩や第三アミン、第三ホスフィン、クラウンエーテル錯体などの触媒が挙げられる。

【0013】本発明によればさらに、前記のようにして得られた光反応性の多官能ビニルエーテルに活性エネルギー線によりカチオン重合を開始させるカチオン重合開始剤を混合することにより、光硬化性組成物が得られる。活性エネルギー線カチオン重合開始剤としては、ジアリールヨードニウム塩類、トリアリールスルホニウム塩類、チオビストリアリールスルホニウム塩類、セレノニウム塩類、ホスホニウム塩類など従来公知の種々のカチオン重合開始剤を用いることができるが、特に前記し

た（A）～（E）の塩類が好ましい。これらのカチオン重合開始剤は、単独で用いてもよく、あるいは2種以上を併用してもよい。光硬化性組成物中におけるカチオン重合開始剤の配合割合は、多官能ビニルエーテルのビニル基に対して0.05モル%以上、好ましくは0.1モル%以上が適当であり、最も好ましくは0.5～10モル%である。後述する実施例から明らかなように、カチオン重合開始剤の配合割合が0.05モル%未満であると十分な光硬化性が得られ難いので好ましくない。

【0014】本発明に係る光硬化性組成物には、さらに、その光硬化性を損なわない範囲で、一分子中に少なくとも1個のエポキシ基及び／又はビニルエーテル基を有する重合体、例えばエポキシ樹脂類、又はエポキシ基もしくはビニルエーテル基を導入したポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂あるいはシリコン樹脂などを、硬化物の特性を改善するために混合することができる。エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、N-グリシジル型エポキシ樹脂または脂環式エポキシ樹脂などがあり、あるいはさらにこれに反応促進のためのアミン化合物類、イミダゾール化合物類、カルボン酸類、フェノール類、第四級アンモニウム塩類またはメチロール基含有化合物類などの公知のエポキシ硬化促進剤を少量併用することができ、これら熱硬化性成分の添加により、塗膜を加熱することにより熱硬化させることが可能になると共に、硬度、耐薬品性、耐熱性等の諸特性を改善することもできる。

【0015】また、本発明の光硬化性組成物には、一分子中に少なくとも1個のエポキシ基及び／又はビニルエーテル基を有する化合物、例えば3, 4-エポキシシクロヘキシルビニルエーテル、エチレングリコールモノグリシジルモノビニルエーテル、トリエチレングリコールモノグリシジルモノビニルエーテル、ジプロピレングリコールモノグリシジルモノビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、1, 4-ビスジビニルオキシメチルシクロヘキサン、イソホロンジイソシアネートと4-ヒドロキシブチルビニルエーテルのモル比1:2付加物または水添キシリレンジイソシアネートと4-ヒドロキシブチルビニルエーテルのモル比1:2付加物などを混合することもできる。

【0016】本発明の光硬化性組成物には、さらに必要に応じて硫酸バリウム、酸化珪素、タルク、クレイ、炭酸カルシウムなどの公知慣用の充填剤、フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、酸化チタン、カーボンブラックなどの公知慣用の着色用顔料、消泡剤、



密着性付与剤またはレベリング剤などの各種添加剤類を加えてもよい。

【0017】本発明の光硬化性組成物を光硬化させるための照射光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ又はメタルハライドランプなどが適当である。また、レーザー光線なども露光用活性光線として利用できる。その他、電子線、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線、X線、中性子線なども利用可能である。

【0018】

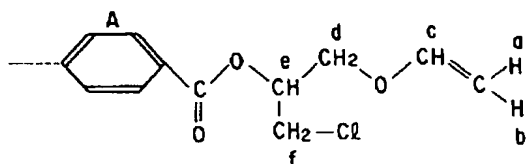
【実施例】以下、実施例を示して本発明についてさらに具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものでないことはもとよりである。

【0019】実施例1

グリシジルビニルエーテル（セイケミカル（株）製、商品名GVE）を10ミリモル、テレフタル酸ジクロリド（TPC）を5ミリモル、及びテトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロミド（TBAB）をGVEに対して5モル%の割合でトルエン5ミリリットル中に溶解し、オイルバス中で90℃で24時間攪拌下に反応させた。24時間後、氷冷して反応を停止させた。反応物を水洗してTBABを除き、次いで有機相中の水分をMgSO<sub>4</sub>で除いた。その後、減圧乾燥してトルエンを除き、テレフタル酸ジクロリドから誘導したクロロメチル基を有する液状の多官能ビニルエーテル（以下、TCVEと略記する）を収率90%で得た。

【0020】得られた生成物（TCVE）の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル（200MHz、CDCl<sub>3</sub>、内部標準TMS（テトラメチルシラン））のデータをまとめると以下のとおりである。なお、各符号A、a~fは下記化10に示すTCVEの炭素に結合している各水素に対応している。

【化10】



$\delta$  (ppm) = 3.8~3.9 (dd, 3.8H, f : -CH<sub>2</sub> Cl,  $J_{fe}$  = 5.2 Hz)  
 4.0~4.1 (dd, 3.8H, d : -CH<sub>2</sub> - O -,  $J_{de}$  = 5.2 Hz)  
 4.0~4.2 (dd, 2.0H, b : -CH<sub>2</sub> = CH,  $J_{bc}$  = 7.0 Hz,  $J_{ba}$  = 2.6 Hz)  
 4.2~4.3 (dd, 2.0H, a : -CH<sub>2</sub> = CH,  $J_{ac}$  = 14.2 Hz,  $J_{ab}$  = 2.6 Hz)  
 5.4~5.5 (m, 2.0H, e : -O-CH-)  
 6.3~6.6 (q, 2.0H, c : -CH<sub>2</sub> = C)  
 8.1~8.2 (s, 4.0H, A : -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> -)

なお、上記においてddはダブルット、mはマルチレット、qはカルテット、sはシングレット、H（例：3.7H）は積分比、Jはカップリング定数、例えば $J_{bc}$ はcの水素の影響でbの水素のピークが割れる割れ幅を意味している。グリシジルビニルエーテルのエポキシ基が全て $\beta$ 開裂を生じてTCVEが生じたと仮定して計算した-CH<sub>2</sub> Cl基の水素によるピークの積分比に比べて、実際の積分比は若干小さくなっていた。これは、エポキシ基の $\alpha$ 開裂が生じた結果であると考えられる。この積分比の差異に基づき、主生成物と副生成物の割合を計算すると、前記一般式（1）で表わされるような主生成物のTCVEは93%、前記一般式（2）又は（3）で表わされるような副生成物のTCVEは7%であった。また、得られた生成物のIRスペクトルによれば、TCVEのカルボニル基（-C=O）の伸縮運動によるピークが波数1724 cm<sup>-1</sup>のところに、ビニル基（-CH=CH<sub>2</sub>）によるそれが波数1619及び1200 cm<sup>-1</sup>のところに現われていた。

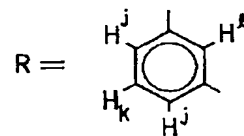
IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) : 1724 ( $\nu_{C=O}$ )、1619 ( $\nu_{C=C}$  ビニル)、1200 ( $\nu_{C=C}$  ビニル)

以上の結果より、前記反応式（1）において一般式（1'）のRがベンゼン環であるTCVE（一般式（2'）及び（3'）のRがベンゼン環の副生成物が約7%混在）が得られたことが確認された。

【0021】実施例2

実施例1において、テレフタル酸ジクロリド（TPC）に代えてイソフタル酸ジクロリド（IPC）を用いる以外は実施例1と同様にして、イソフタル酸ジクロリドから誘導したクロロメチル基を有する液状の多官能ビニルエーテル（以下、ICVEと略記する）を収率82%で得た。得られたICVEの<sup>1</sup>H-NMRスペクトル及びIRスペクトルのデータは下記のとおりである。なお、ICVEのベンゼン環に結合している水素の符号を下記化11に示す。

【化11】



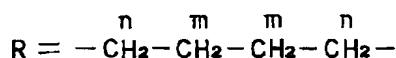
$\delta$  (ppm) = 3.8~3.9 (dd, 3.8H, f : -CH<sub>2</sub> Cl,  $J_{fe}$  = 5.2 Hz)  
 4.0~4.1 (dd, 3.8H, d : -CH<sub>2</sub> - O -,  $J_{de}$  = 5.2 Hz)  
 4.0~4.2 (dd, 2.0H, b : -CH<sub>2</sub> = CH,  $J_{bc}$  = 6.8 Hz,  $J_{ba}$  = 2.4 Hz)  
 4.2~4.4 (dd, 2.0H, a : -CH<sub>2</sub> = CH,  $J_{ac}$  = 14.2 Hz,  $J_{ab}$  = 2.6 Hz)  
 5.3~5.6 (m, 2.0H, e : -O-CH-)  
 6.4~6.6 (q, 2.0H, c : -CH<sub>2</sub> = C)

7.5~7.7 (t, 1.0H, k)  
 8.2~8.3 (d, 2.0H, j)  
 9.7~9.8 (s, 1.0H, l)  
 IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1724 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1619 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 1200 ( $\nu_{\text{C-C}}$ )

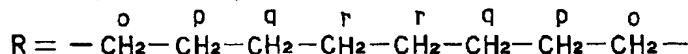
### 【0022】実施例3

実施例1において、テレフタル酸ジクロリドに代えてC1OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COC1を用いる以外は実施例1と同様にして、クロロメチル基を有する液状の多官能ビニルエーテル（以下、APVEと略記する）を収率78%で得た。得られたAPVEの<sup>1</sup>H-NMRスペクトル及びIRスペクトルのデータは下記のとおりである。なお、APVEのアルキレン基に結合している水素の符号を下記化12に示す。

### 【化12】



$\delta$  (ppm) = 1.6~1.8 (m, 4.4H, m: -CH<sub>2</sub>-)  
 2.2~2.4 (t, 4.2H, n: -CH<sub>2</sub>-)  
 3.6~3.8 (dd, 3.8H, f: -CH<sub>2</sub>Cl, \*



$\delta$  (ppm) = 1.3 (s, 8.6H, q, r: -CH<sub>2</sub>-)

1.5~1.7 (t, 4.3H, p: -CH<sub>2</sub>-)  
 2.2~2.5 (t, 4.4H, o: -CH<sub>2</sub>-)  
 3.6~3.8 (t, 3.8H, f: -CH<sub>2</sub>Cl)  
 3.8~3.9 (d, 3.8H, d: -CH<sub>2</sub>-O-, J<sub>de</sub> = 4.8Hz)  
 4.0~4.1 (dd, 2.0H, b: -CH<sub>2</sub>=CH<sub>trans</sub>, J<sub>bc</sub> = 6.8Hz, J<sub>be</sub> = 2.4Hz)  
 4.1~4.3 (dd, 2.0H, a: -CH<sub>2</sub>=CH<sub>cis</sub>, J<sub>ac</sub> = 14.2Hz, J<sub>ae</sub> = 2.4Hz)  
 5.1~5.3 (m, 2.0H, e: -O-CH-)  
 6.4~6.5 (q, 2.0H, c: -CH<sub>2</sub>=C)  
 IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1724 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1619 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 1200 ( $\nu_{\text{C-C}}$ )

### 【0024】応用実施例1

前記実施例1で得られたTCVEに、このビニル基に対して0.05~1モル%の割合のビス[4-ジフェニルスルホニオ-フェニル]サルフィド-ビスヘキサフルオロホスフェート（ドイツ、デグサAG社製、商品名85B、前記式(C)で示される化合物）を光カチオン重合開始剤として加え、KBr板に塗布し、高圧水銀灯（250W）によりUV光を全波長照射した。なお、照度は $5 \times 10^{-4} \text{W/cm}^2$ （310nm）であった。得

\* J<sub>re</sub> = 4.8Hz)

3.8~3.9 (d, 3.8H, d: -CH<sub>2</sub>-O-, J<sub>de</sub> = 4.8Hz)  
 4.0~4.1 (dd, 2.0H, b: -CH<sub>2</sub>=CH<sub>trans</sub>, J<sub>bc</sub> = 6.4Hz, J<sub>be</sub> = 2.4Hz)  
 4.1~4.3 (dd, 2.0H, a: -CH<sub>2</sub>=CH<sub>cis</sub>, J<sub>ac</sub> = 14.2Hz, J<sub>ae</sub> = 2.4Hz)  
 5.1~5.3 (m, 2.0H, e: -O-CH-)  
 6.4~6.5 (q, 2.0H, c: -CH<sub>2</sub>=C)  
 IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1724 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1619 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 1200 ( $\nu_{\text{C-C}}$ )

### 【0023】実施例4

実施例1において、テレフタル酸ジクロリドに代えてC1OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COC1を用いる以外は実施例1と同様にして、クロロメチル基を有する液状の多官能ビニルエーテル（以下、SCVEと略記する）を収率84%で得た。得られたSCVEの<sup>1</sup>H-NMRスペクトル及びIRスペクトルのデータは下記のとおりである。なお、SCVEのアルキレン基に結合している水素の符号を下記化13に示す。

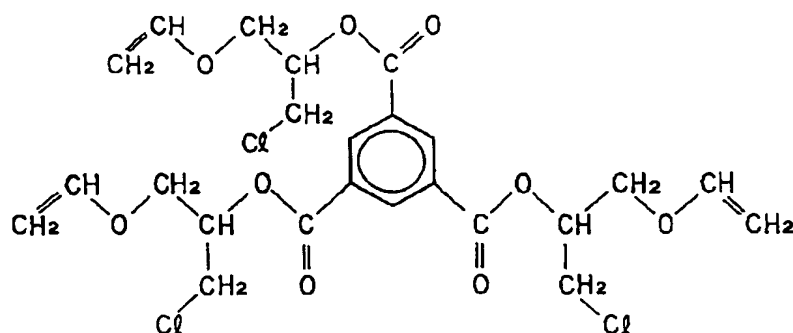
### 【化13】

られた硬化膜についてフーリエ変換赤外分光光度計FT-IR（吸光度ABS、1619  $\text{cm}^{-1}$ ）を用いて反応率を調べた。約2分の照射時間で光重合反応がほぼ飽和状態に達し、また、特に、85Bが0.5モル%以上でより短い照射時間でより高い反応率が得られた。なお、比較のために、上記TCVEに代えて、商品化されている二官能ビニルエーテル（1,4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル及びトリエチレングリコールジビニルエーテル）を用いて同様に反応率を調べたが、光カチオン重合開始剤85Bとうまく混合できず、反応できなかった。

### 【0025】実施例5

グリシジルビニルエーテル（セイケミカル（株）製、商品名GVE）を15ミリモル、多価カルボン酸クロリドとして三官能のトリメソイルクロリドを5ミリモル用いる以外は実施例1と同様にして、下記化14で示される化学構造を有する白色粉末状の多官能ビニルエーテルを収率94%で得た。なお、グリシジルビニルエーテルのβ開裂とα開裂による主生成物（化14で示される化合物）と副生成物の割合は、主生成物（β開裂）：副生成物（α開裂）=93：7であった。

### 【化14】

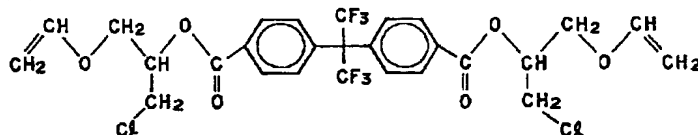


## 【0026】実施例6

グリシジルビニルエーテル（セイケミカル（株）製、商品名GVE）を10ミリモル、多価カルボン酸クロリドとしてビスAF型の2，2-ビス（4-ベンゾイルクロリド）ヘキサフロロプロパンを5ミリモル用いる以外は実施例1と同様にして、下記化15で示される化学構造を有する高粘度液状の多官能ビニルエーテルを収率71＊

＊％で得た。なお、グリシジルビニルエーテルのβ開裂とα開裂による主生成物（化15で示される化合物）と副生成物の割合は、主生成物（β開裂）：副生成物（α開裂）＝93：7であった。

【化15】



## 【0027】

【発明の効果】以上のように、本発明の方法によれば、グリシジルビニルエーテルと多価カルボン酸クロリドとの反応により高収率で光反応性多官能ビニルエーテルを製造できる。また、若干の副生成物を生成するが、主生成物及び副生成物も共に末端にビニルエーテル基を有する光反応性の多官能ビニルエーテルであるため、副生成物の分離・精製が不要である。従って、生産性よくかつ比較的低コストで光反応性多官能ビニルエーテルを製造※

※できるという利点を得られる。また、本発明の光硬化性組成物は、上記光反応性に富む多官能ビニルエーテルと活性エネルギー線によりカチオン重合を開始させるカチオン重合開始剤を基本成分として含むものであるため、比較的に短時間の活性エネルギー線の照射により速やかに反応して硬化物を生成するので、各種保護膜、塗料、接着剤、シーリング剤等広範な用途に有利に用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C07C 69/94

C08F 4/00

G03F 7/027

7/028

// C08F 16/36

C09D 129/10

C09J 129/10

識別記号

弁内整理番号

F I

技術表示箇所

9279-4H

MF J

MLA

PFP

JCR